

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 9月26日

出願番号
Application Number:

特願2000-291768

出願人
Applicant(s):

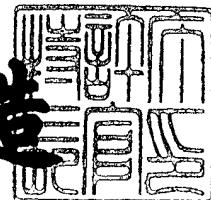
株式会社ブリヂストン

J1046 U.S. PTO
09/960345
09/24/01

2001年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3052496

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20630

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 21/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1

【氏名】 草野 行弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1

【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1

【氏名】 隨行 裕吾

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100096714

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026516

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9203127

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム系複合材料およびそれを用いたゴム物品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不織布と、該不織布を構成するフィラメント表面に硫黄と反応可能な金属または金属化合物を物理的気相成長法（PVD）または化学的気相成長法（CVD）により形成された被膜と、該被膜と接着し、前記不織布を被覆するゴムとからなることを特徴とするゴム系複合材料。

【請求項2】 硫黄と反応可能な金属または金属化合物がコバルトまたはコバルト酸化物である請求項1記載のゴム系複合材料。

【請求項3】 前記物理的気相成長法（PVD）としてスパッタ法を用いた請求項1または2記載のゴム系複合材料。

【請求項4】 前記スパッタ法がマグネットロンスパッタ法である請求項3記載のゴム系複合材料。

【請求項5】 請求項1～4のうちいずれか一項記載のゴム系複合材料を補強材として使用したことを特徴とするゴム物品。

【請求項6】 請求項1～4のうちいずれか一項記載のゴム系複合材料を補強材として使用したことを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴム系複合材料およびそれを用いたゴム物品に関し、詳しくは、タイヤやベルト等のゴム物品の補強材として使用した場合に、該ゴム物品の耐久性を高めることができるとともに、軽量化を図ることのできるゴム系複合材料およびそれを用いたゴム物品、特にタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

タイヤやベルト等に適用されるゴム系複合材料の補強材としては、従来より有機繊維コードやスチールコードが広く用いられている。この場合、ゴムと補強材とが強固に接着していることは、その製品の耐久性の面から重要なことである。

従って、従来、有機纖維コードとゴムとの複合材においては、両者の接着性を高めるために、レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物／ラテックス（RFL）接着剤中への有機纖維コードのディップ処理が行われていた。また、スチールコードとゴムとの複合材においては、両者の接着性を高めるために、スチールコードに各種メッキ処理を施すことが一般に行われていた。

【0003】

また、タイヤやベルト等に適用されるゴム系複合材料の補強材として、有機纖維コードやスチールコードの他に不織布を用いることも知られている。例えば、特開平10-53010号公報においては、乗り心地性能や耐久性といったラジアルタイヤ本来の性能を損なうことなく、また製法を複雑化することなく、タイヤサイドウォール部の剛性を高め、タイヤの操縦安定性を向上させるために、カーカス層とサイドウォールとの間に、不織布を用いたゴムーフィラメント纖維複合体を適用することが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ゴム系複合材料の補強材として、その性能向上能力の面から不織布が注目され、タイヤのより一層の性能向上の他、タイヤ以外のゴム物品で、剛性と耐久性が求められるもの、例えば、ベルトゴム等への適用も検討されるようになってきた。また、従来補強材を含まない構造のゴム系複合材料も、不織布を伴う補強材を用いることにより、設計の自由度が広がると共に、高耐久性が期待できる。

【0005】

しかしながら、不織布の場合、従来の有機纖維コードにおいて適用されていたRFL接着剤中への有機纖維コードのディップ処理や、スチールコードにおいて適用されていたメッキ処理を適用して接着性を高めることはできなかった。何故なら、これら処理を不織布に適用した場合には、不織布が目詰りを起こしてフィルム状となり、ゴムと合わせたときの不織布とゴムとの接触面積が小さくなり、所望の効果を得ることができなかったからである。

【0006】

そこで本発明の目的は、上記問題点を解消し、不織布とゴムとの接着性を高め

、タイヤやベルト等のゴム物品の補強材として使用した場合に、該ゴム物品の耐久性を高めることができるとともに、軽量化を図ることのできるゴム系複合材料およびそれを用いたゴム物品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意検討した結果、不織布を構成するフィラメント表面に気相成長法による特定のコーティング処理を施すことにより上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明のゴム系複合材料は、不織布と、該不織布を構成するフィラメント表面に硫黄と反応可能な金属または金属化合物を物理的気相成長法（PVD）または化学的気相成長法（CVD）により形成された被膜と、該被膜と接着し、前記不織布を被覆するゴムとからなることを特徴とするものである。

【0009】

また、本発明は、前記ゴム系複合材料を補強材として使用したことを特徴とするゴム物品、特にはタイヤを提供するものである。

【0010】

本発明のゴム系複合材料は、これを補強材として用いたゴム物品の耐久性を損なうことなく該ゴム物品の剛性を高めることができる。特に、空気入りラジアルタイヤの場合、かかるゴム系複合材料をタイヤサイドウォール部分に適用した場合、該サイドウォール部の剛性を高め、タイヤの操縦安定性を向上させることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき具体的に説明する。

まず、本発明において適用し得る不織布は、多数本の纖維束を撚り合わせたり織り合わせたりせず、カーディング法、抄紙法、エアレイ法、メルトブロー、スパンボンド法などにより作製されたウェブである。メルトブロー、スパンボンド法以外のウェブにおける纖維の結合方法として、熱融着法、バインダによる方法

、水流または針の力で纖維を交絡させる水流絡合法、ニードルパンチ法を好適に利用することができる。とりわけ水流または針で纖維を交絡させる水流絡合法、ニードルパンチ法およびメルトブロー、スパンボンド法により得られた不織布が好適である。

【0012】

不織布の材質としては、綿、レーヨン、セルロースなどの天然高分子纖維、脂肪族ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリイミド、芳香族ポリアミドなどの合成高分子纖維、およびカーボン纖維、ガラス纖維、スチールワイヤのうちから選択される一種又は複数種の纖維を混合することができる。また、隣接層と素材が異なる多層構造のフィラメント纖維でもよい。更に、異なる材質を内層と外層に配置した芯鞘構造、あるいは米字型、花弁型、層状型等の複合纖維も用いることができる。

【0013】

本発明においては、かかる不織布は、纖維フィラメントの間までゴムが含浸する構造を有していること、そして比較的長い距離、広い範囲でフィラメント纖維とゴムが相互に連続層を形成できる構造を有していることが重要な基本的要件である。このため、フィラメント纖維の直径または最大径は、好ましくは0.1～100μm、より好ましくは0.1～50μmの範囲内である。但し、その断面形状は円状のもの、または円と異なる断面形状のもの、中空部を有するもの等を用いることができる。

【0014】

また、フィラメント纖維の長さは、好ましくは8mm以上、より好ましくは10mm以上である。かかるフィラメント纖維の長さが8mm未満では、纖維フィラメントー纖維フィラメント間のからみ合いが十分でなく、補強層としての強度を保持できなくなる。

【0015】

不織布の目付質量（1m²当たりの質量）は、好ましくは10～300g、より好ましくは10～100gの範囲内である。不織布の目付質量が10g未満では不織布自体の均一性を維持することが困難となってムラの多い不織布となり、

加硫後の不織布／ゴム複合体とした時の強度、剛性、破断伸度のバラツキが大きくなるため、好ましくない。一方、300gを超えるとゴムの流動性にもよるが、不織布内部の空隙にゴムが浸透しなくなり、例えば、タイヤ部材として考えた場合、ゴムー不織布複合体の耐剥離性の観点から好ましくない。

【0016】

本発明においては、上述の不織布を構成するフィラメント表面に硫黄と反応可能な金属または金属化合物を物理的気相成長法（PVD）または化学的気相成長法（CVD）により被膜を形成する。PVDまたはCVDにより被膜を形成することは、無溶剤であるため環境への汚染が少ないという利点がある。また、気相での成膜のため、従来のディップ処理やメッキ処理のように不織布を目詰りさせないという利点もある。

【0017】

本発明に適用し得るPVD法としては、真空蒸着法、例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム加熱蒸着、分子線エピタキシー法、レーザーアブレーション法、スパッタ法、例えば、直流スパッタ、高周波スパッタ、マグネットロンスパッタ、ECRスパッタ、イオンビーム、イオンプレーティング法、例えば、高周波イオンプレーティング、イオン化クラスタビーム成膜法、またはイオンビーム法等が挙げられ、また、CVD法としては、熱CVD法、例えば、常圧CVD、減圧CVD、有機金属CVD、光CVD法、またはプラズマCVD法、例えば、直流プラズマCVD、高周波プラズマCVD、マイクロ波プラズマCVD若しくはECRプラズマCVD等が挙げられる。これらのうち、スパッタ法が好適に用いられ、特に好適にはマグネットロンスパッタ法である。

【0018】

スパッタ法が好ましい理由として、第1に基材である不織布表面の温度が低温での成膜が可能であることが挙げられる。第2に、通常は成膜時の動作圧力が 5×10^{-2} Pa～ 1×10^1 Paと比較的高く、不織布からのアウトガスによる影響が少ないとある。第3に、ターゲットからスパッタした粒子は、直進して基材である不織布表面に到達する前にアルゴン（Ar）等の雰囲気ガスにより散乱される可能性が高く、「回り込み」が起きやすいことが挙げられる。即ち、こ

の「回り込み」のため、不織布は極めて複雑な形状をしているにもかかわらず、不織布のターゲットに面していない部分や陰になっている部分にも好適に成膜させることができる。

【0019】

スパッタ条件、特にマグネットロンスパッタ条件として、例えば、雰囲気ガスは、不活性ガス、例えば、Ar、He、Ne、Kr、特にArに、必要に応じて反応ガス、例えば、酸化系の場合はO₂、H₂O等、窒化系の場合はN₂、NH₃等、また炭化系の場合はCH₄等を混ぜてもよい。反応ガスと不活性ガスとの混合比（供給ガスの体積比）は、100/0~0/100（不活性ガス/反応ガス）、好ましくは100/0~20/80である。

【0020】

また、必要に応じて基材である不織布にバイアス電圧を印加してもよい。その場合、直流、交流いずれのバイアスも可能である。交流の場合、パルス、または高周波（rf）が好ましい。直流の場合、好ましくは-1kV~+1kVの電圧範囲である。

【0021】

ガス圧は、スパッタできる圧力であればいかなる値でもよいが、好ましくは1×10⁻²Pa~5×10²Pa、より好ましくは5×10⁻²Pa~1×10¹Paである。また、電源周波数（ターゲットへ供給）は公知の直流、交流のいずれを用いてもよい。一般に、直流電源、高周波（rf）電源などが用いられるが、パルス電源を用いてもよい。ターゲットと基材の間に誘導性プラズマを発生させてスパッタ中の粒子を活性化する、いわゆるイオン化マグネットロンスパッタ（ionized magnetron sputtering）も可能である。

【0022】

このような気相成長により形成される被膜の平均膜厚は、好ましくは5×10⁻¹⁰m~1×10⁻⁵m、より好ましくは1×10⁻⁹m~5×10⁻⁷mである。この膜厚が薄すぎると接着性が不十分となり、一方、厚すぎると被膜の内部応力により基材から剥離する傾向がある。かかる被膜は、不織布の纖維表面に硫化反応に必要なだけ形成されればよく、必ずしも均一形成されている必要はない。

成膜中、あるいは成膜後に、大気中にさらした際に空気中の酸素や水蒸気と反応して、被膜中に酸素や水素などの不純物が混入することがある。また、必要に応じて、成膜後にプラズマ処理、イオンインプランテーション、イオン照射、熱処理などを施して、被膜の表面状態、反応性、内部応力等を向上させてもよい。また、成膜前に、必要に応じて不織布表面を十分に清浄化することが望ましい。クリーニング方法としては、溶剤洗浄のほかに、または溶剤洗浄に加えて、放電処理を好適に用いることができる。さらには、いくつかのクリーニング方法を組み合わせて、洗浄効果を上げることもできる。

【0023】

本発明において使用し得る硫黄と反応可能な金属または金属化合物には、合金、酸化物、窒化物も含まれ、ゴム加硫時にゴム中の硫黄と硫化反応する材料であればいかなるものでもよい。例えば、Co、Cu、Zn、Cr、Al、Ag、Ni、Pb、Ti、Wやこれらのうち2種類またはそれ以上からなる合金、さらにはこれらの酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、硫酸化合物などの化合物を用いることができる。特に、Co、Co/Cr合金、Cu/Zn合金、Cu/Al合金等の金属、合金、またはこれらの酸化物を好適に用いることができる。より好ましくは、CoまたはCoの酸化物である（特開昭62-87311号、62-246278号、特開平1-290342号公報参照）。ここで、酸化物、窒化物、炭化物等の化合物は、化学量論的な値により得られたものであってもそうでなくてもよい。好ましくは、化学量論的な値に比べ金属元素の比率が大きいものとする。

【0024】

不織布表面に成膜後、未加硫ゴムを被覆して加熱圧着する際、ゴム加硫時に上述の被膜とゴムとの硫化反応により接着が生ずると考えられる。ここで、加硫と硫化は競合反応であり、両者が好適に行われるためには反応性のマッチングが必要である。スパッタ成膜では、成膜時に、Ar等の不活性ガスに加えて、酸素、窒素等の反応ガスを適量加えて適度な硫化反応性を持つ化合物薄膜を形成することが容易である。

【0025】

本発明において使用する不織布とゴムとの複合化は、プレスまたはロールなどによりシート状未加硫ゴム組成物を上下両面または片面から圧着して、不織布内部の空気をゴムと置換することにより行われる。

【0026】

なお、本発明において使用し得るゴム組成物は、特に制限されるべきものではなく、例えば、タイヤやベルトにおいて慣用されているゴム組成物を好適に用いることができる。よって、ゴム成分としては天然ゴムおよび合成ゴムのいずれでもよく、また加硫剤、加硫促進剤、補強材、老化防止剤、軟化剤等を適宜配合することができる。

【0027】

本発明のゴム系複合材料を適用した一実施の形態に係る空気入りラジアルタイヤの横断面を図1に示す。このタイヤでは、コード方向がタイヤ1のラジアル方向に向く一層のカーカス層2の両端末が左右一対のビードワイヤ3a、3bの周りに巻回されて折り返され、該カーカス層2のタイヤ半径方向の上部に2層のスチールベルト4がリング状に配置され、更にその上部のタイヤ踏面部5にはトレッドゴム6が配置されている。また、トレッドゴム6の両サイドのカーカス層上には、ゴム系複合材料8a、8bを介してサイドウォールゴム7a、7bが貼着されている。この例では、ゴム系複合材料8a、8bが、カーカス層2とサイドウォールゴム7a、7bとの間に、夫々ビードフィラー9a、9bの上端からベルト部の最大幅端近傍に至るまで配設されている。

【0028】

本発明において、かかるゴム系複合材料は、カーカス層とサイドウォールとの間あるいはカーカス層とインナーライナー層との間に、ビード部下端からベルト部の最大幅端に至るまでの間の少なくとも10mm以上にわたり配設されてなる。10mm未満であると操縦安定性向上の効果が十分でなく、好ましくない。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

不織布（繊維種：ポリエスチル、繊維径：25μm、目付質量：40g/m²

、厚さ：5mm）の表面（両面）を下記の表1に示す条件にて低圧プラズマ法でクリーニングした後、同じく表1に示す条件にてCoターゲット（純度3N）をスパッタしてCoおよびその酸化膜を両面に成膜した。なおクリーニングにおける電力密度は不織布1m²あたりに投入される電力とした。また、比較例としてクリーニングおよびCo成膜を施さなかった不織布を用意した。

【0030】

【表1】

	クリーニング				成膜		
	ガス	圧力 (Pa)	電力密度 (W/m ²)	時間 (sec)	Ar/O ₂ 流 量比	圧力 (Pa)	平均膜厚 (nm)
実施例 1	Ar	100	600	10	50/0	0.7	2×10 ¹
実施例 2	Ar	100	600	300	50/0	0.7	2×10 ¹
実施例 3	Ar	100	600	300	50/4	0.7	2×10 ¹
実施例 4	Ar	100	600	300	50/13	0.7	2×10 ¹
実施例 5	O ₂	100	600	300	50/0	0.7	2×10 ¹
実施例 6	N ₂	100	600	300	50/0	0.7	2×10 ¹
比較例	—	—	—	—	—	—	—

【0031】

上記の不織布を未加硫ゴムで両面から挟んで被覆一体化したゴム系複合材料を補強部材層として、図1に示すように、カーカス層とサイドウォールとの間にて夫々ビードフィラーの上端から50mmにわたり貼り付けした。このようにして得られた、未加硫ゴム複合材料を繊維補強部材層として適用した生タイヤを成型し、続いて加硫成型を施し、タイヤサイズ195/60R15、カーカスプライPET1670d tex/2のラジアルタイヤを夫々試作した。また、従来例と

して補強部材層を適用しなかった以外は同様にしてラジアルタイヤを試作した。これらタイヤについて、操縦安定性試験および高荷重ドラム耐久性試験を以下のようにして実施した。

【0032】

<操縦安定性>

試作タイヤを車輌（国産FF2000cc）に装着し、速度40～120km/hで直進、レーンチェンジの条件にて実車走行を行い、ドライバーのフィーリングにより操縦安定性を評価した。評価はコントロールとの対比で、

0：変わらない

+2：やや良いと思われる

+4：やや良い

+8：良い

に区分し、その合計点数をコントロールを100とした指数で表示した。

【0033】

<高荷重ドラム耐久性>

試作タイヤを25°C±2°Cの室内中で、JATMA規格の最大空気圧に調整後、24時間放置し、空気圧の再調整を行い、JATMA規格の最大荷重の2倍荷重をタイヤに付加し、直径1.7mのドラム上で速度60km/hで走行させ、故障発生までの走行距離を測定し、従来例のタイヤの故障に至るまでの走行距離を100として指数表示した。数値が大なる程結果が良好である。得られた結果を下記の表2に示す。

【0034】

【表2】

		従来例	比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
試験結果	操縦安定性	100	110	118	119	115	113	116	117
	実地耐久性	100	174	180	193	191	182	190	189

【0035】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、不織布とゴムとの接着性が高まり、タイヤやベルトコンベア等のゴム物品の補強材として使用した場合に、該ゴム物品の耐久性を高めることができるとともに、軽量化を図ることができる。特に、これをラジアルタイヤのサイド部の補強材として使用した場合には、走行耐久性とともに、操縦安定性が大幅に改善される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一例空気入りラジアルタイヤの断面図である。

【符号の説明】

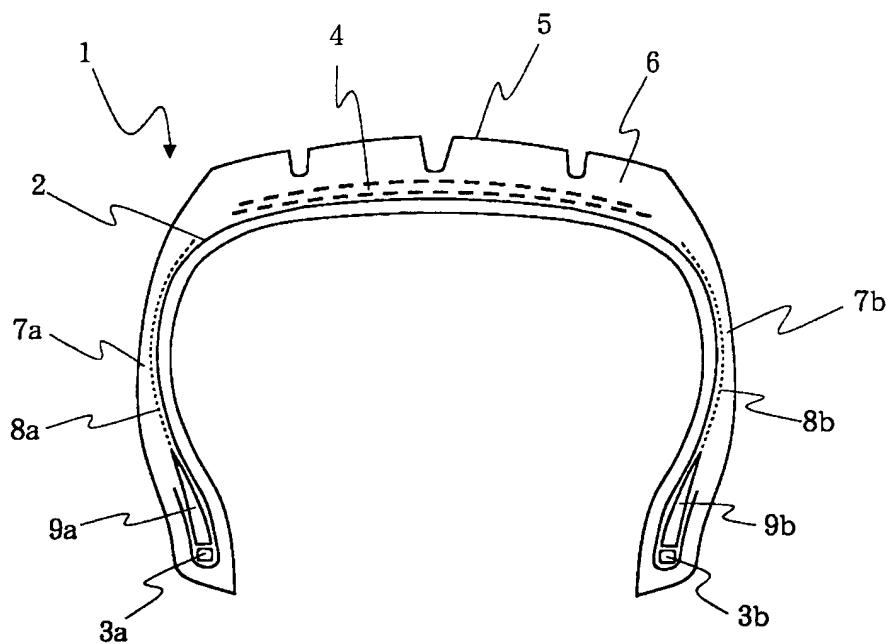
- 1 空気入りラジアルタイヤ
- 2 カーカス層
- 3, 3a, 3b ビードワイヤ
- 4 ベルト
- 5 タイヤ踏面部
- 6 トレッドゴム
- 7a, 7b サイドウォールゴム
- 8a, 8b ゴム系複合材料
- 9a, 9b ビードフィラー

特2000-291768

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不織布とゴムとの接着性を高め、タイヤやベルト等のゴム物品の補強材として使用した場合に、該ゴム物品の耐久性を高めることができるとともに、軽量化を図ることのできるゴム系複合材料およびそれを用いたゴム物品を提供する。

【解決手段】 不織布と、該不織布を構成するフィラメント表面に硫黄と反応可能な金属または金属化合物を物理的気相成長法（PVD）または化学的気相成長法（CVD）により形成された被膜と、該被膜と接着し、前記不織布を被覆するゴムとからなる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2000-291768
受付番号 50001238352
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成12年 9月27日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成12年 9月26日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名 株式会社ブリヂストン